

PAT-NO: JP362119433A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62119433 A

TITLE: HYDROGEN TRANSMISSION COEFFICIENT MEASURING APPARATUS
FOR FILM

PUBN-DATE: May 30, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MASUDA, KATSUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJI ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP60260545

APPL-DATE: November 20, 1985

INT-CL (IPC): G01N015/08

US-CL-CURRENT: 73/38

ABSTRACT:

PURPOSE: To achieve handy, quick measurement at a high accuracy without use of costly hydrogen concentration analyzer, by providing a gas electrode type hydrogen sensor on the side of a measuring chamber divided from a gas chamber containing fixed concentration of hydrogen by a sample film.

CONSTITUTION: A measuring chamber 3 is divided from a gas chamber 1 by sample film 5 fixed airtight in the perimeter with flange 7 having a packing 6. As a hydrogen gas flows into the gas chamber 1, with a passage of time, the concentration C of hydrogen in the measuring chamber 3 rises gradually by hydrogen passing through the sample film 5, in response an output voltage E of a gas electrode type hydrogen sensor 8 is inputted into a hydrogen concentration measuring circuit 11 and secular changes in the concentration of hydrogen is recorded with recorder 12. On the other hand, a hydrogen transmission coefficient measuring section 20 computes the hydrogen transmission coefficient P of the sample film from the transmission time of

hydrogen gas, capacity of the measuring chamber 3, the thickness of supplied film and the like to be shown on a display unit 24.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-119433

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)5月30日

G 01 N 15/08

E-7246-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 フィルムの酸素透過係数測定装置

⑭ 特 願 昭60-260545

⑮ 出 願 昭60(1985)11月20日

⑯ 発 明 者 増 田 雄 彦 川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑰ 出 願 人 富士電機株式会社 川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑱ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 フィルムの酸素透過係数測定装置

2. 特許請求の範囲

1) 供試フィルムにより区画され一定濃度の酸素を含むガスを貯えたガス室、および供試フィルムを透過した酸素の測定室と、この測定室に配されたガス電極形酸素センサーと、このガス電極形酸素センサーの出力電圧信号を酸素濃度に変換し出力する酸素濃度測定部と、タイマーと条件設定回路を備えそれぞれの出力信号および前記酸素濃度測定部の出力信号を受けて所定の算式に基づいて供試フィルムの酸素透過係数を求め演算結果を表示する酸素透過係数測定部とを備えたことを特徴とするフィルムの酸素透過係数測定装置。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

この発明は高分子フィルム金属薄膜などのガス透過係数、特に酸素ガスの透過係数を測定する装置に関する。

(従来技術とその問題点)

近年高分子化学の発達につれて各種の高分子フィルムが作られるようになり機械的、熱的特性や各種機能性の均一性の向上に伴って各種の機能性を生かした用途に用いられている。ことに高分子フィルムの持つ機能の一つとしてガスの透過性を利用したガスの濃縮分離機能が注目されている。その中でも酸素の濃縮分離と並んで酸素の濃縮分離技術の開発研究が盛んに行なわれている。酸素の濃縮分離技術を開発するに当たって最も基本となるのはフィルムの酸素透過係数の測定であり、簡便かつ短時間で透過係数を求められる装置の開発が求められている。

第3図は従来技術の一例を示す測定装置の原理的説明図であり、ガス室1と測定室3の間に供試フィルム5を固定し測定室3をあらかじめ真空にするか、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで充填しておく。その後コック2Aおよび2Bを通してガス室1に一定濃度の酸素ガスを流し、一定時間経過後供試フィルム5を透過した酸素を含む測定室3のガスを採取してガスクロマトグラフィ

—または質量分析計により水素ガス濃度を測定する。この場合密閉された測定室3の水素濃度Cと水素透過係数Pおよび時間tとの間には次の式が成り立つ。

$$C = C_0 \left(1 - \exp \left(- \frac{7.6 P A t}{V_0 d} \right) \right) \quad \dots\dots (1)$$

ここで C_0 : ガス室1に通すガス中の水素濃度

A : フィルムの透過面積

V_0 : 測定室3の容積

d : フィルムの厚さ

第4図は測定室3中の水素濃度の経時変化を示す特性線図であり、横軸に時間t、縦軸に測定室3の水素濃度Cをとって図示したものである。したがって、ある時間tにおける測定室3の水素濃度Cが測定されれば(1)式に基づいて透過係数Pを求めることができる。実験操作の上からガス室1の容積を^{測定}測定室3の容積に比べて充分大きくとれば、ガス室1に一定濃度の水素を密封した状態で放置できる。また、水素ガスの透過を早めて短時間^{測定}に測定を行うためには^{測定}測定室3の容積 V_0 はで

きるだけ小さい方が望ましい。しかしながら、いずれにしても^{測定}測定室3の水素濃度を測定するために、何らかの方法でガスを採取する必要があり、一般的には測定室3に接続しているコック4Aまたは4Bを介してその外側のパイプにガスサンプラーをとりつけて採取する方法がとられている。この方法では、測定を早めるために測定室3の容積を小さくした場合、ガスサンプラーおよび接続部の容積と測定室3の容積 V_0 とが同等の容積になるかあるいは V_0 の方が小さくなることもあり得る。この場合にはサンプリングによる誤差が生じ易く、測定の精度が悪くなるという問題を生ずる。

こうした欠点をなくすために、測定室3に透過してきた水素をキャリアーガスを用いて直接ガスコロマトグラフや質量分析計へ導く方法も考えられている。このような方法によれば、分析ガスのサンプリングによる誤差の問題を低減できるが、測定のためにガスコロマトグラフや質量分析計などの高価な別の測定手段を用意しなければならず、

測定までの機器の調整、カラムの選定、温度、感度の調整、標準ガスによる校正、ウオーミングアップなど非常に手間のかかる操作をあらかじめ行なっておかなければならず、測定準備に長時間を要するという問題がある。さらに最も大きな問題は1回の測定により第4図に示した特性曲線中の一点の水素濃度だけしか測定できないことである。水素透過係数を精度よく測定するにはガス室1の濃度 C_0 (測定室3の飽和濃度) に対して測定濃度Cが小さすぎても、また近づきすぎても不適当であり、飽和濃度 C_0 に対して30%~90%の測定濃度範囲が適当である。しかしながら、未知の透過係数を持った供試フィルム5について水素濃度を測定する場合、適当な時間でサンプリングをしてその濃度を測定すると、必ずしも最適濃度範囲で測定できるとは限らず、そのために大きな誤差を生ずる危険性を伴う。したがって測定後不適当とわかれれば再度測定をしなければならず、それだけ余分な時間を必要とする。以上に示したように従来の方法では測定装置そのものが高価であ

るとともに、測定誤差を生じる要因も多く、精度のよい測定を行うには多くの時間を必要とする欠点があった。

〔発明の目的〕

本発明は、従来技術の持つ上記欠点を克服し、簡便かつ短時間に精度よく供試フィルムの水素透過係数を測定できる装置を提供することを目的とする。

〔発明の要点〕

本発明は、ガス電極形(電気化学的)水素センサー(以下単に水素センサーと呼ぶ)が、水素濃度に対応した電圧を常温においても出力することに着目し、供試フィルムにより一定濃度の水素を含むガス室と区画された測定室側に水素センサーを設け、水素センサーの出力回路側に設けられた水素濃度測定部により水素濃度の経時変化を測定記録するとともに、水素濃度測定部の出力信号と、タイマーおよび条件設定回路の出力信号とを受けて所定の算式に基づいて供試フィルムの水素透過係数を演算し、演算結果を表示する水素透過係数

測定部とを備えるよう構成したことにより、高価な水素濃度の分析装置を用いることなく、最適水素濃度範囲において供試フィルムの水素透過係数を簡便かつ迅速に精度よく測定、表示できるようにしたものである。

〔発明の実施例〕

以下本発明を実施例に基づいて説明する。

第1図は本発明の実施例装置の概略構成図である。図において、1は一定濃度の水素ガスが封入あるいは流通するガス室、3は測定室であり、両室はパッキング6を有するフランジ7により周囲が気密に固定された高分子フィルムあるいは金属箔などの供試フィルム5により区画されている。8は測定室3に収納された水素センサーであり、例えば発明者らにより既に提案された水素電極—金属・金属塩（金属酸化物）電極形水素センサー（特開昭57-145529号公報参照）や、水素電極—水素電極形水素センサー（特開昭57-145528号公報参照）などのガス電極形（電気化学的）水素センサーを用いることができる。

4Bが閉じられる。また、ガス室1には測定室3の状態に対応して既知の濃度 C_0 （圧力）の水素ガスあるいは既知の濃度 C_0 の水素を含む窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスがコック2A、2Bを介して流される。ただし、ガス室1の容積が測定室3の容積 V_0 に比べて十分大きい（例えば100倍以上）場合にはガス室1に水素濃度 C_0 なるガスを封入してもよい。このような状態で時間 t が経過するにしたがい供試フィルム5を透過した水素により測定室3内の水素濃度 C は徐々に上昇し、これに対応して水素センサー8の出力端子8Aに出力電圧 E が発生する。

10は水素センサー8の出力側に設けられた水素濃度測定部であり、水素センサー8の出力電圧 E を水素濃度 C に換算して出力する水素濃度測定回路11を介して、記録計12に水素濃度の経時変化が記録される。20は供試フィルム5の水素透過係数測定部であり、水素ガスの透過時間 t を計測するタイマー21、(1)式において水素透過係数 C を求めるに必要なガス室1の水素濃度 C_0 、供

なお、水素ガスを検知できるセンサーとしては接触燃焼式ガスセンサーや半導体式ガスセンサーがあるが、これらは空気の存在下で触媒電極を水素と接触させて燃焼反応または酸化反応を起こさせるものであり、酸素の存在を必要とし高温になるために本装置への適用は不適當である。

上述のように構成された水素濃度の検知部において、水素センサー8の出力電圧 E と測定室3内の水素濃度 C との間には次の関係が成立つ。

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln C \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 E_0 は水素センサーの基準電極の種類ごとに定まる基準電圧、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数であり、基準電圧は測定室3に既知の濃度 C_0 の水素ガスを流して水素ガスセンサー8の出力電圧 E を測定することにより容易に求めることができる。このように水素濃度 C と出力電圧 E との関係が校正された水素センサー8を収納した測定室3は、真空状態あるいは不活性ガスを充填した状態にされた後コック4A、

試フィルム5の有効透過面積 A 、測定室3の容積 V_0 、供試フィルムの厚み d などあらかじめ定まる定数を入力する条件設定回路22、水素濃度測定部10、タイマー21、条件設定回路22それぞれの出力信号を受け(1)式に基づいて供試フィルムの水素透過係数 P を演算し出力する演算回路23、ならびにこの演算回路23の演算結果を表示する表示器24とで構成されており、演算回路23を水素濃度測定部10の出力水素濃度信号が第4図における飽和値 C_0 （ガス室1側の水素濃度 C_0 に等しい）の30%ないし90%の最適測定範囲内の所定レベルに到達するのを見計らってタイマー9に内蔵されたスイッチを動作させることにより、1回または数回の演算により供試フィルムの水素透過係数 P を精度よく測定することができる。また、演算回路23を連続的に動作させて水素透過係数の経時変化特性を求めることも可能である。

第2図は実施例における水素センサーの一例を示す要部の側断面図であり、水素電極—金属・金属塩（金属酸化物）電極形のガス電極電気化学的

な水素センサーの一例を示したものである。図において、31はフランジを有する絶縁材からなる容器であり、測定室3中のガスに接触する側に水素電極32、容器31の奥には例えば銀・塩化銀電極、銀・リン酸銀電極等の対電極33、両電極32、33間には例えば銀イオンを通さない隔壁34により二層に区画されそれぞれ50%以上の気孔率を有する多孔質板に塩酸水溶液あるいはりん酸水溶液等の電界液を含浸したマトリックス35および36、それぞれの積層体からなる水素センサー主体部分が収納されており、対電極33側からは電気端子37が、水素電極32側からは押圧板を兼ねた導電金具38に電気端子39が設けられている。また、水素電極32には触媒としての白金黒付きの黒鉛からなる電極が、対電極33には銀または銀メッキ電極が、またマトリックス36には塩化銀またはリン酸銀などを飽和溶解した電界液が含浸され、隔壁34により銀イオンがマトリックス35側に移動してマトリックスの導電性を阻害しないよう構成される。上述のように形

回路を備え、これらの出力信号および水素濃度信号を受けて所定の算式に基づいて供試フィルムの水素透過係数を演算かつ表示する水素透過係数測定部を備えるよう構成した。その結果、従来技術で問題となった分析ガスのサンプリングに伴う水素濃度の測定誤差、測定準備時間や測定の繰り返し時間の長期化などの問題点が排除され、特別な分析装置を用いることなく測定室の水素濃度を連続して精度よく測定記録できるとともに、この測定水素濃度が最適測定濃度範囲に到達した時点を見計らって水素透過係数測定部を動作させることにより、供試フィルムの水素透過係数を簡便、迅速かつ精度よく測定できるフィルムの水素透過係数測定装置を経済的に有利に提供することができる。

また、測定室の水素濃度を連続して簡便に測定記録できることにより、透過係数が広い範囲にわたる高分子フィルムや金属フィルム、あるいはそれに好適な透過面積を有する測定室に対して最適測定濃度範囲を容易に知ることができるとともに、

成された水素センサー8を測定室3に設置した場合、測定室3内の水素濃度Cの上昇にともない、水素電極32により水素はイオン化してマトリックス35中の電解液中に溶解し、両電極32、33の間の電位差が変化する。このようにして、小形に形成された水素センサーにより測定室3内の水素濃度の値かな変化を電圧信号の変化として検知することができる。

なお、対電極33としては前述の金属—金属塩(金属酸化物)電極に限定されるものではなく、例えば電極32と同様な一対の水素電極で構成してもよく、またマトリックス35、36の代りに電解液槽を用いてもよい。

〔発明の効果〕

本発明は前述のように、供試フィルムにより既知の水素濃度のガスを包蔵するガス室と区画された供試フィルムの透過水素ガスの測定室側にガス電極形の水素センサーを設け、その出力側に配された水素濃度測定部により連続して水素濃度を測定、記録するとともに、タイマーおよび条件設定

条件設定回路やタイマーにより上記条件に関連した計算条件を記憶させることができるので、水素透過係数が大幅に異なるフィルム類の水素透過係数を効率よく測定できる利点が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例装置を示す概略構成図、第2図は実施例における水素センサーの一例を示す要部の側断面図、第3図は従来装置の一例を示す原理的説明図、第4図は測定室の水素濃度の経時変化特性線図である。

1…ガス室、3…測定室、5…供試フィルム、8…ガス電極形水素センサー(水素センサー)、10…水素濃度測定部、11…水素濃度測定回路、12…記録計、20…水素透過係数測定部、21…タイマー、22…条件設定回路、23…演算回路、24…表示器、32…ガス電極、33…対電極、34…隔壁、35、36…マトリックス。

